

CF014832US/shi
09/069, 899

日本国特許庁 Makiko Endo, et al.
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT 9-27-00

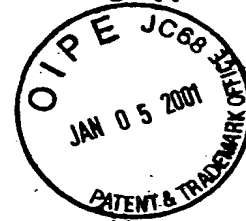
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月30日



出願番号

Application Number:

平成11年特許願第280397号

出願人

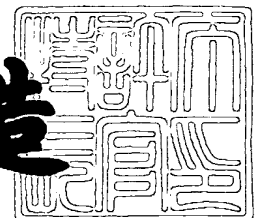
Applicant (s):

キヤノン株式会社

2000年10月20日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3086708

【書類名】 特許願

【整理番号】 4059015

【提出日】 平成11年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00
B41J 02/01
B41J 02/04
B41M 05/00

【発明の名称】 インク

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 市川 真紀子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 宅原 浩幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 倉林 豊

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703883

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色剤を内包した樹脂或いは着色剤により着色された樹脂、水溶性有機溶媒及び水を少なくとも含む組成のインクにおいて、上記樹脂が、35℃以下の最低造膜温度（MFT）を有する樹脂であることを特徴とするインク。

【請求項 2】 樹脂の最低造膜温度が、25℃以下である請求項 1 に記載のインク。

【請求項 3】 樹脂の最低造膜温度が、10℃以下である請求項 1 に記載のインク。

【請求項 4】 樹脂が、アニオン性の樹脂である請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 項に記載のインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特にインクジェット記録方式に好適に利用できるインク、更に各種画像形成装置に適用可能なインクに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、画像形成装置としては、熱転写・LBP・ドットインパクト、インクジェット等の各種記録方式のプリンターが知られている。これらの中で、インクジェット記録方式は、安価に高画質のフルカラー画像形成が可能であることから、近年注目を浴びている。このインクジェット記録方式には、加熱による液体の発泡を利用してインクを吐出させるサーマル方式や、圧電素子を用いたピエゾ方式等のものがある。

【0003】

これらインクジェット記録方式に用られるインクには、主に水性インクが用い

られており、これに含まれる着色剤には、水性染料が主に使用されている。そのため、インクジェット記録方式によって形成された記録画像は、耐水性に劣り、又、耐オゾン性にも劣るという問題が指摘されている。これに対し、着色剤に顔料等を用いた分散型インクを用いれば、耐水性に優れた記録画像が得られるが、この場合には、定着性（対摩擦性や耐擦過性）や発色性に劣り、又、耐オゾン性についても不十分であるという問題があった。

【0004】

これらの問題に対し、従来より、インク中に樹脂を含有させたり、着色剤として染料で着色した樹脂を用いる等の、記録画像の耐水性や定着性を向上させる技術が開示されている。例えば、特開平05-255567号公報には、着色樹脂の水性分散体を用いることで耐水性や耐摩擦性を得られることが、特開平10-140057号公報には、インク中に造膜性及び非造膜性の樹脂を含有させることで定着性や吐出安定性を向上させる技術が、又、特開平11-29732号公報には、インク中に造膜性のポリマー微粒子を含有させると、耐擦過性や耐水性の良好な画像が得られることが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の特開平10-140057号公報、11-29732号公報に開示されている記録液（インク）では、着色剤と樹脂とが個々に分散しているため、記録紙上で、ある程度の着色剤は樹脂に吸着されるが、その結合力は弱く、大半は個々に存在しており、従って、着色剤の滲みや浸透を完全に防ぐことは不可能であり、耐水性にも限界があった。又、樹脂に覆われていない着色剤は、樹脂被膜内外でランダムに凝集・分散をするため、記録画像の発色性や透明性を損ない、更に、樹脂被膜の外部に存在する着色剤に関しては、耐オゾン性の面での改善もなされないため、記録画像の耐オゾン性の問題を十分に解決するには至っていなかった。

【0006】

一方、特開平05-255567号公報等が開示されている着色樹脂を用いた記録液では、造膜性を有する樹脂を使用する例もあるが、実際に樹脂が被膜を形

成する温度は周囲よりも高いものが多く、実際には、被膜を形成していないものや、被膜の形成にかなりの時間を要するものが多かった。又、この場合、樹脂は記録媒体上で粒子状に存在し、この粒子表面で光散乱が起こるために、十分な発色性や透明性が得られていないのが現状であった。又、これら樹脂が被膜を形成していない状態では、外気との接触面積が大きく、よって、着色剤として用いた染料が酸化され易く、記録画像の耐オゾン性も不十分であった。

【0007】

従って、本発明の目的は、従来の着色剤に水溶性染料を用いた水性インクの欠点である記録画像の耐水性や耐オゾン性、着色剤に顔料等を用いた分散型インクの欠点である定着性や発色性や耐オゾン性が改良され、特にインクジェット等の記録装置用記録液として幅広く使用可能な、耐オゾン性が良好で、発色性及び透明性に優れた記録画像が得られるインクを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明は、着色剤を内包した樹脂或いは着色剤により着色された樹脂、水溶性有機溶媒及び水を少なくとも含む組成のインクにおいて、上記樹脂が、35℃以下の最低造膜温度(MFT)を有する樹脂であることを特徴とするインクである。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

本発明者らは、上記した従来技術の課題を解決すべく研究を重ねた結果、インク中に色材として含有させる着色剤を樹脂内部に存在させておき、更に、使用する樹脂に、最低造膜温度が35℃以下の比較的低い温度で被膜が形成されるものを使用すれば、かかるインクを用いて画像を形成した場合に、記録媒体上で容易に樹脂被膜が形成されるので、定着性が良好な、優れた発色性と透明性を有する画像が得られ、更には、耐オゾン性も向上する画像が得られることを知見して本発明に至った。

【0010】

本発明のインクに用いる樹脂は、最低造膜温度（MFT）が35℃以下、より好ましくは25℃以下、更に好ましくは10℃以下であるものが用いられる。これは、本発明の目的を達成させるためには、樹脂を含んだインクを用いて紙等の記録媒体上に印字した場合に、インク中の溶剤のみを記録媒体に浸透させ、樹脂を記録媒体の表面近傍に残留させて樹脂同士で融着を起こさせ、これにより樹脂被膜が速やかに形成されるようにすることが好ましいからである。即ち、上記のような最低造膜温度を有する樹脂を用いれば、インクが使用される環境で、速やかに樹脂被膜を形成すること可能となる。これに対し、最低造膜温度が35℃より高い樹脂を用いると、印字した場合に、記録媒体上で被膜が形成されないか、或いは、形成されるまでにかなりの時間を要することとなり、十分な性能が得られないことが推測される。

【0011】

本発明のインクにおいては、更に、色材として含有させる着色剤を、上記したような特性を有する樹脂で着色剤を内包した形態で、或いは、上記樹脂を着色剤によって着色した形態で含有していることを特徴とする。

本発明における着色剤を内包した形態の樹脂としては、例えば、着色剤を樹脂のマイクロカプセルに封じ込めたマイクロカプセル化樹脂や、油性溶剤に溶解或いは分散させた染料や顔料等を水性媒体中に分散させた、樹脂エマルジョンが挙げられる。特に、着色剤を封じ込めた形態のマイクロカプセル化樹脂とすることが好ましい。

【0012】

本発明のインクにおいては、上記の他、着色剤を、着色剤で着色した樹脂を含有させる形態でインク中に含ませてもよい。着色剤によって着色された樹脂の場合には、樹脂分子の立体構造の間に、着色剤が入り込んだ状態にあり、樹脂の中心部分のみではなく、樹脂に、全体的に着色剤が存在した状態のものとなる。

【0013】

上記いずれの場合においても、着色剤と樹脂とが相溶性を有するものを使用することが好ましい。このような材料を用いれば、記録媒体上で樹脂が被膜を形成する際に、着色剤も比較的一様に被膜中に分散することになるので、記録媒体上

で局所的な着色剤の凝集塊が存在しなくなる。この結果、形成される記録画像に、優れた透明性が発現される。又、本発明のインクでは、上記のような樹脂に覆われた形態でインク中に含まれている着色剤は、記録媒体上にインクが印字された際に樹脂と共に記録媒体の表面近傍に残り、記録媒体に浸透しないために、優れた発色性が得られる。

【0014】

本発明における樹脂に着色剤を内包させる方法、或いは樹脂を着色剤により着色する方法としては、公知の方法により行われる。例えば、樹脂微粒子の分散体に染料を添加し、攪拌下で所定時間加熱する方法や、有機溶剤で樹脂微粒子を膨潤させ、染料を浸透させる方法、樹脂を重合する際に着色剤を添加して樹脂内に含有させる方法等が挙げられるが、これに限られない。

【0015】

本発明に用いることのできる樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ系樹脂等のホモポリマー、及び、2種以上の重合体からなるコポリマーを挙げることができる。しかし、これらに限られるものではない。

【0016】

更に、本発明のインクにおいては、上記のような樹脂のうち、最低造膜温度（MFT）が35℃以下の樹脂を用いる。一般に、樹脂がホモポリマーで構成される場合には、そのポリマー固有のガラス転移点（ T_g ）を持つ。しかし、様々なポリマーを共重合させて得られるコポリマーにより構成される樹脂に関しては、各ポリマーの重合比率を調整することによってある程度の自由度をもって T_g を制御することができる。又、ポリマーは、ペンダントグループを増やしたり、フレキシブルサイドを長くすることにより、 T_g を下げることができ、一方、 α 置換基や極性基を増やしたり、架橋密度を増すことによって T_g を上げることができることが知られている。一方、MFTは、 T_g と連動して上下するのが一般的である。従って、上記のような方法で樹脂の T_g を適宜に調整することによって、本発明で使用する樹脂のMFTを最適な温度に制御することができる。

【0017】

本発明のインクに用いることのできる着色剤としては、共に使用する上記に挙げた樹脂と相溶性を持つものであればよく、例えば、酸性染料、塩基性染料、直接染料、油溶性染料、分散染料等が挙げられるが、樹脂で内包され易い、或いは、樹脂を着色し易いという観点から、特に、油溶性染料や分散染料が好適である。具体的には、例えば、C. I. ソルベントイエロー 1, 2, 3, 13, 19, 22, 29, 36, 37, 38, 39, 40, 43, 44, 45, 47, 62, 63, 71, 76, 81, 85, 86 等、C. I. ソルベントレッド 8, 27, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 58, 60, 65, 69, 81, 86, 89, 91, 92, 97, 99, 100, 109, 118, 119, 122 等、C. I. ソルベントブルー 14, 24, 26, 34, 37, 38, 39, 42, 43, 45, 48, 52, 53, 55, 59, 67, 105 等、C. I. ディスパーズイエロー 5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184, 186, 198, 199, 204, 224, 237 等、C. I. ディスパーズレッド 54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356, 362 等、C. I. ディスパーズブルー 56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365, 368 等が挙げられるが、これに限られるものではない。

【0018】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるわけではない。

<実施例 1>

樹脂微粒子（商品名：モビニール 9000、アクリル系樹脂エマルジョン、M

FT=30℃) の水系分散体 (固形分 20 wt %) 100 重量部に、ディスパーズレッド 92 を 4 重量部分散させて加熱して、着色樹脂の水系分散体を得た。

得られた水系分散体 (20 wt %) 25 重量部に、グリセリン 10 重量部、尿素 5 重量部、イソプロピルアルコール 5 重量部、水を添加し攪拌した後、濾過を行って、本実施例のインクジェット用インクを作成した。

【0019】

<評価>

BJC-430 (キヤノン社製) を用いて、上記で得られたインクを記録媒体に印字し、記録画像について、透明性、耐オゾン性の評価を行った。評価については以下の基準に従った。結果を表 1 に示した。

【0020】

(1) 透明性

ヘイズメーターによってヘイズ度を測定し、透明性を評価した。評価基準は以下の通りである。

○: ヘイズ度が 10 未満

△: ヘイズ度が 10 以上 20 未満

×: ヘイズ度が 20 以上

【0021】

(2) 耐オゾン性

オゾン 3 ppm の環境下のオゾン試験機内に、記録画像を 2 時間放置し、放置前後における画像の濃度を測定し、残存 OD 率を求めた。得られた残存 OD 率を用い、下記の評価基準で、画像の耐オゾン性を評価した。

○: 80% 以上

△: 70% 以上 80% 未満

×: 70% 未満

【0022】

<実施例 2>

樹脂微粒子 (商品名: モビニール 886、アクリル・スチレン共重合体系樹脂エマルジョン、MFT=5℃) の水系分散体 (固形分 20 wt %) 100 重量部

に、ディスパーズイエロー 54 を 4 重量部分散させて加熱して、着色樹脂の水系分散体を得た。

上記で得られた水系分散体を用いて実施例 1 と同様して、本実施例のインクを作成した。得られたインクを用いて、BJC-430 で印字し、画像評価を行った。結果を表 1 に示した。

【0023】

＜実施例 3＞

樹脂微粒子（商品名：モビニール 620、アクリル系樹脂エマルジョン、MFT<0℃）の水系分散体（固形分 20wt%）100 重量部に、ソルベントブルー 105 を 4 重量部分散させて加熱し、着色樹脂の水系分散体を得た。

上記で得られた水系分散体を用いて実施例 1 と同様して、本実施例のインクを作成した。得られたインクを用いて、BJC-430 で印字し、得られた記録画像について画像評価を行った。結果を表 1 に示した。

【0024】

＜比較例 1＞

樹脂微粒子（商品名：モビニール 970、アクリルースチレン系共重合体、MFT=90℃）の水系分散体（固形分 20wt%）100 重量部に、ディスパーズレッド 92 を 4 重量部分散させて加熱し、着色樹脂の水系分散体を得た。

上記で得られた水系分散体を用いて実施例 1 と同様して、本比較例のインクを作成した。得られたインクを用いて、BJC-430 で印字し、得られた記録画像について画像評価を行った。その結果を表 1 に示した。

【0025】

表1：評価結果

	透明性(発色性)	耐オゾン性
実施例 1	○	△
実施例 2	○	○
実施例 3	○	○
比較例 1	△	×

【0026】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、従来の着色剤に水溶性染料を用いた水性インクの欠点である記録画像の耐水性や耐オゾン性、着色剤に顔料等を用いた分散型インクの欠点である定着性や発色性や耐オゾン性を改良し、特にインクジェット等の記録装置用記録液として幅広く使用可能な、耐オゾン性が良好で、発色性及び透明性に優れた記録画像が得られるインクが提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の着色剤に水溶性染料を用いた水性インクの欠点である記録画像の耐オゾン性、着色剤に顔料等を用いた分散型インクの欠点である発色性や耐オゾン性が改良され、特にインクジェット等の記録装置用記録液として幅広く使用可能な、耐オゾン性が良好で、発色性及び透明性に優れた記録画像が得られるインクの提供。

【解決手段】 着色剤を内包した樹脂或いは着色剤により着色された樹脂、水溶性有機溶媒及び水を少なくとも含む組成のインクにおいて、上記樹脂が、35℃以下の最低造膜温度（MFT）を有する樹脂であることを特徴とするインク。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キヤノン株式会社